

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-139897
(43)Date of publication of application : 01.06.1989

(51)Int.Cl.

D21H 1/38

(21)Application number : 62-300520

(71)Applicant : KANEBO NSC LTD

(22)Date of filing : 27.11.1987

(72)Inventor : MAEKAWA MASAO
MARUYAMA HISAO

(54) SIZING AGENT COMPOSITION FOR PAPER SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having a low viscosity and a low surface tension, and excellent in sizing effect by neutralizing a copolymer obtained by radically polymerizing butyl methacrylate, methyl methacrylate, an α,β -unsaturated carboxylic acid and a cross-linkable monomer, with a volatile base.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by neutralizing a copolymer formed by radically polymerizing (A) 5-25 wt.%, preferably 10-20 wt.% butyl methacrylate, (B) 30-75 wt.% methyl methacrylate, (C) 20-40 wt.% α,β -unsaturated carboxylic acid (preferably methacrylic acid) and (D) 0.05-5 wt.% radically polymerizable cross-linkable monomer (preferably N-methylolacrylamide or diallyl phthalate) in a water-soluble organic solvent, with a volatile base (preferably aqueous ammonia).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ 日本国特許庁(JP)
⑭ 公開特許公報(A)

⑮ 特許出願公開

平1-139897

⑯ Int. Cl.⁴
D 21 H 1/38

識別記号 庁内整理番号
E-7003-4L

⑰ 公開 平成1年(1989)6月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑱ 発明の名称 紙表面サイズ剤組成物

⑲ 特 願 昭62-300520

⑳ 出 願 昭62(1987)11月27日

㉑ 発 明 者 前 川 正 雄 奈良県北葛城郡香芝町西真美2丁目23番20号
㉒ 発 明 者 丸 山 久 男 大阪府豊中市上野坂1丁目20番8号
㉓ 出 願 人 カネボウ・エヌエスシ 大阪府箕面市船場西1丁目6番5号
一株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

紙表面サイズ剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) メタクリル酸ブチル5~25重量%、メタクリル酸^(*)チル30~75重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸20~40重量%およびラジカル重合可能な架橋型モノマー0.05~5重量%を水溶性有機溶剤の中でラジカル重合して生成する共重合体を揮発性塩基で中和してなる紙表面サイズ剤組成物。

(2) α 、 β -不飽和カルボン酸が、メタクリル酸である、特許請求の範囲第(1)項記載の紙表面サイズ剤組成物。

(3) ラジカル重合可能な架橋型モノマーがN-メチロールアクリルアミドまたはジアリルフタレートである、特許請求の範囲第(1)項記載の紙表面サイズ剤組成物。

(4) メタクリル酸ブチルの共重合量が、10~20重量^(*)%である、特許請求の範囲第(1)項記載の紙表面サイズ剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は紙表面サイズ剤組成物に関するものである。さらに詳しくは低粘度で表面張力が低くて紙への浸透性に優れ、かつ良好なサイズ効果を付与し得る紙表面サイズ剤組成物に関するものである。

(従来の技術)

紙表面サイズ剤は内添サイズ剤に比較して歩留りが高くでサイズ効果が大きく、紙の表面強度が向上し、さらに紙に光沢を賦与するとともに印刷適性に優れているといった特長があり、その工業的利用が増大している。従来、水溶性の紙表面サイズ剤としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン-メタクリル酸共重合体等が提案されている。しかしながら、これらの表面サイズ剤は、粘度や表面張力が大きくて紙への浸透が遅く、高速加工処理に不適で、サイズ効果もいまだ不十分であるため、実用上種々の制約を受

けているのが実情である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、紙の粘度と表面張力が低くて、紙への浸透性に優れ、高速加工処理が可能であり、かつ良好なサイズ効果が得られて^{紙に浸透性}紙の剛性(硬さ)と耐ブロッキング性(紙同士が付着しない性質)を賦与するとともに必要な強度と剛性を得るための原紙坪量を減少でき、サイズ加工のコストを低減し得る優れた紙表面サイズ剤の提供を目的とする。

(問題を解決するための手段)

本発明の上記目的は、メタクリル酸ブチル5～25重量%、メタクリル酸メチル30～75重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸20～40重量%、およびラジカル重合可能な架橋型モノマー0.05～5重量%を水溶性有機溶剤の中でラジカル重合して生成する共重合体を揮発性塩基にて中和することによって達成される。メタクリル酸ブチルはサイズ効果(耐水度)を向上させるために必要であり、その共重合量は5～25重量%、好ましくは10～20重量

%である。5重量%未満ではサイズ効果が低下し、25重量%以上では前記共重合体の水希釈性が低下するとともに、紙の剛性が不良となる。

メタクリル酸メチルは紙の剛性と光沢及び耐ブロッキング性を賦与するために必要であり、その共重合量は30～75重量%、30重量%未満では紙の剛性と耐ブロッキング性が不良となり、75重量%以上では前記共重合体の水への溶解性と密着力が低下する。

α 、 β -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の一塩基酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の二塩基酸があり、特に好ましくはメタクリル酸である。 α 、 β -不飽和カルボン酸の共重合量は20～40重量%である。その量が20重量%未満では前記共重合体の水への溶解性が不良となり、40重量%以上ではサイズ効果が不良となる。

ラジカル重合が可能な架橋型モノマーとしては、例えばN-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジ^リアルフタレート、ジリ

アルマレート、ジ^リアルフマレート、トリアリルマレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコール、ジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド等があり、特に好ましくはN-メチロールアクリルアミドとジアルルフタレートである。該架橋型モノマーの共重合量は0.05～5重量%である。その量が0.05重量%未満ではサイズ効果が低下し、5重量%以上では、前記共重合体の水への溶解性が不良となるかあるいは溶液の粘度が上昇して、紙への浸透性がわるくなって、サイズ効果を低下させる。重合時に使用する水溶性有機溶剤としては、例えばエタノール、ブタノール、n-プロパノール、

イソプロパノール等の脂肪族低級アルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、N,N-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン等が挙げられる。

重合時に使用する水溶性有機溶剤量はモノマー100重量部に対し、100～150重量部が好ましい。ラジカル重合は公知のアクリル酸エステル系溶剤重合法が通じている。より詳しく説明すると、ジャケット等により内部温度の調節が可能な攪拌機つきの反応釜に上記各モノマーを入れて常圧で重合反応を行なう。反応温度は一般的には水溶性有機溶剤の沸点温度で通常3～9時間行なう、この重合反応に際しては、重合開始剤を使用するが、必要に応じて連鎖移動剤を反応系内に添加することができる。

重合開始剤としては、例えば、 α -ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシラウレート、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等を挙げることができる。また、連鎖移動剤としては、例えばオクチル

メルカプタン、ラウリルメルカプタン、ドデシルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素、臭化エチレン、ペンタフェニルエタン、アクロレイン、メタクロレイン等を挙げることができる。ラジカル重合によって生成する前記共重合体溶液の中和に使用する塩基は、紙のサイズ効果を向上させる点から、揮発性のものが好ましく、アンモニア水が最も良好である。アミノエチルプロパノール、トリエタノールアミン等のアミン類が使用できる。中和に使用する塩基の量は、共重合する α 、 β -不飽和カルボン酸量100重量部に対し、10~30重量部が好ましく、紙表面サイズ剤組成物のPHを8.0以上にすることが必要である。PHが8.0未満ではポリマーの水への溶解性が不良となる。

かくして、得られた紙表面サイズ剤組成物は、通常、適量の水で稀釈して、紙の表面サイズ加工に適用される。

(発明の効果)

本発明の表面サイズ剤組成物は、メタクリル酸

紙表面サイズ剤組成物は、固型分濃度0.5%と1%に希釈して30℃における粘度(CPS)と表面張力(ダイン/cm)を常法で測定した。紙のような多孔性物質に対する液体の浸透性については、表面からの浸透距離が紙の毛管径と液体の表面張力の積の平方根に比例し、液体の粘度の平方根に逆比例する。紙表面サイズ剤の物性としては、表面張力と粘度が重要であり、浸透性を表わす因子として

$$\text{浸透係数} = \sqrt{\text{表面張力} / \text{粘度}}$$

$$(\text{単位} = ((\text{ダイン} / \text{cm} \cdot \text{CPS}) \%))$$

で評価した。

紙の表面サイズプレス加工は、原紙として、No 131の濾紙(東洋濾紙製、137g/m²)を使用し、ロール直径が10cm ϕ 、圧力可変のサイズプレス機で、紙速80m/分にて加工した。乾燥は熱風循環型乾燥器で130℃×3分の条件で行った。

表面サイズプレス加工紙の剛性度はJIS.P-8125に従って、テーバ式剛性度の曲げモーメント(g \cdot cm)を測定した。サイズ度はJIS.P-8122に従って、

ブチル及び架橋型モノマーを共重合することにより、優れたサイズ効果(耐水性)を発揮し、メタクリル酸メチルを共重合することにより、紙に剛性(耐水の硬さ)と耐ブロッキング性を付与し、必要な強度を得るための原紙坪量を減少でき、コスト低減を図ることができる。しかも、 α 、 β -不飽和カルボン酸を共重合し、揮発性塩基で中和することによって、前記共重合体の水への溶解性を容易にし、紙に表面サイズ加工を施した後の乾燥工程において揮発性塩基を蒸散(脱離)させ、疎水性、親水性の高い共重合体皮膜に転化するのに寄与している。さらにこの紙表面サイズ剤組成物は粘度と表面張力が低く、紙への浸透性に優れており、紙表面サイジングの高速加工処理が可能となる等、その工業的意義および商品価値が極めて高い。

(実施例)

次に実施例及び比較例によって、本発明を更に詳細に説明する。

(試験方法)

ステキヒトサイズ度(sec)を測定した。ステキヒトサイズ度は紙の表面からのサイズ効果を示すのに対し、小口方向からのサイズ効果を調べるべく、表面サイズプレス加工紙の表面及び小口をセロテープで完全にシールし、小口を切断して、アゾ染料を溶かした水中に3cmの深さに浸漬し、10分後の小口下端から着色部分までの吸水距離(cm)を測定した。

以下余白

(実施例1)

攪拌機、温度計、還流コンデンサー、滴下ロー
ト、窒素吹込管を備えた重合装置にメタノール
150部(重量部、以下同じ)を仕込み、窒素気流
中で攪拌しながら67℃の還流温度まで昇温した。
メタクリル酸ブチル15部、メタクリル酸メチル
53.5部、メタクリル酸30部、N-メチロールアクリ
リルマイド1.5部からなる混合物を4時間にわた
って均等に滴下し、同時に α -ブチルパーオキシ
2エチルヘキサノエート1.2部をメタノール9部
に溶解して4時間10分にわたって均等に滴下した。
滴下終了後更に4時間熟成反応を行った。本重合
物はこのままでは室温で固化するので、約50℃以
下に冷却した後、25%アンモニア水26部と水23部
を添加して中和し、さらに40℃以下に冷却した。
得られた紙表面サイズ剤の物性は次の通りであっ
た。

固型分濃度 : 32%
粘度(BM型粘度計, 30℃, 以下同じ) : 2000cps
PH : 9.0

(比較例1)

スチレン4部、メタクリル酸メチル88.5部、メ
タクリル酸7.5部、ドデシルメルカプタン2部
及びアゾビスイソニトリル2.3部からなる混合物
を、80℃に加温したイソプロピルアルコール中に
4時間で均等に滴下し、更に同温度で5時間重合
した。次いで55℃以下に冷却した後、28%アンモ
ニア水4部で中和し、水24部を添加して水溶性の
スチレン-メタクリル酸メチル-メタクリル酸共
重合体を得た。このスチレン-メタクリル酸メチル
-メタクリル酸共重合体の物性は次のとおりであっ
た。

固型分濃度 : 40%
粘度 : 1400cps
PH : 8.8

実施例1と同様にして、スチレン-メタクリル
酸メチル-メタクリル酸共重合体の粘度と表面張
力を測定し、浸透係数を算出した。更に、表面サ
イズプレス加工を行って剛性度及びサイズ度を測
定した。

上記の実施例1、比較例1の結果を第1表に示
した。

以下余白



第1表

	濃度 1%			濃度 0.5%			濃度 1%			濃度 0.5%		
	表面張力 (dyne/cm)	粘度 (cps)	浸透係数 ($\frac{1}{\sqrt{t}}$ cm ² /cps)	表面張力 (dyne/cm)	粘度 (cps)	浸透係数 ($\frac{1}{\sqrt{t}}$ cm ² /cps)	表面張力 (dyne/cm)	粘度 (cps)	浸透係数 ($\frac{1}{\sqrt{t}}$ cm ² /cps)	表面張力 (dyne/cm)	粘度 (cps)	浸透係数 ($\frac{1}{\sqrt{t}}$ cm ² /cps)
実施例1	33.6	10	1.83	33.6	14	1.55	33.6	14	1.55	33.6	21	1.39
比較例1	31.0	16	1.39	31.0	21	1.39	31.0	21	1.39	31.0	21	1.39



以下余白

第1表から、実施例1の表面サイズ剤組成物は浸透係数が大きくて紙への浸透性が早く、表面サイジングの高速加工処理に適しており、表面サイズプレス加工紙の剛性度が大きい。サイズ性能に関しては、表面方向からの水の浸透に対する抵抗を示すステキヒトサイズ度が大きく、小口からの吸水がない事から、サイズ効果(耐水性)が優れていることがわかる。

以下余白

(実施例2～8、比較例2～5)

重合用モノマー混合物の組成を下記の第2表のように変え、それ以外は実施例1と同様にして、第2表に示す物性の表面サイズ剤組成物を得た。

以下余白

第2表

	重合用モノマー混合物の組成(部)				水溶性アクリル樹脂の物性			
	アクリル酸	メタクリル酸	ビニルアルコール	水	固形分濃度(%)	粘度(cps)	PH	
実施例2	5	64	30	1	32.1	1950	9.0	
実施例3	10	59	30	1	32.0	2000	9.1	
実施例4	20	49	30	1	32.0	2030	9.0	
実施例5	25	44	30	1	32.0	2050	9.1	
実施例6	15	64	20	1	32.2	1900	9.1	
実施例7	15	44	40	1	32.0	3200	9.1	
実施例8	5	74	20	1	32.2	1840	9.0	
比較例2	2	67	30	1	32.2	1810	9.0	
比較例3	30	39	30	1	31.9	2200	9.1	
比較例4	15	74	10	1	32.3	1750	9.0	
比較例5	15	34	50	1	32.0	5500	9.1	

実施例1と同様にして、表面サイズ剤組成物の粘度と表面張力を測定し、浸透係数を算出した。更に、表面サイズプレス加工を行って、剛性度及びサイズ度を測定した。

これらの結果を第3表に示した。

以下余白

第 3 表

	濃度 0.5 %				濃度 1 %				濃度 0.5 % 90°C 処理			
	表面張力 (dyne/cm)	粘度 cps	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)	粘度 cps	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)	粘度 cps	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)	浸透係数 ($\frac{1}{2} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$)
実施例 2	33.6	10	1.83	33.6	14	1.55	16.2	480	3	28.2	620	1
実施例 3	33.6	10	1.83	33.6	14	1.55	15.7	610	0	25.3	740	0
実施例 4	33.6	10	1.83	33.6	14	1.55	15.0	950	0	23.0	1200	0
実施例 5	33.6	10	1.83	33.6	15	1.50	14.8	670	0	22.2	1500	0
実施例 6	33.6	9	1.93	33.6	13	1.61	15.5	800	0	24.5	980	0
実施例 7	33.7	12	1.67	33.8	17	1.41	15.1	480	0	23.8	650	0
実施例 8	33.6	9	1.93	33.6	13	1.61	16.3	520	1	28.5	750	0
比較例 2	33.5	10	1.83	33.5	14	1.55	16.8	180	24	28.9	330	8
比較例 3	33.7	12	1.68	33.8	17	1.41	12.1	1600	0	18.9	1800	0
比較例 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 5	33.9	14	1.56	34.0	20	1.30	14.9	50	45	23.0	70	32

第 3 表の結果から、本発明の表面サイズ剤組成物は、紙への浸透が早くて表面サイジングの高速加工に適しており、紙の剛性度及びサイズ効果も優れていることがわかる。メタクリル酸ブチルは紙のサイズ効果を向上させ、メタクリル酸メチルは紙の剛性度を向上させる。メタクリル酸は共重合量が少ないと比較例 4 のように共重合体が水に不溶性となり、さらに揮発性塩基による中和が不充分であると水に不溶性となることから α - β 不飽和カルボン酸を共重合し、揮発性塩基で中和することによって、共重合体の水への溶解性を向上する。

(実施例 9 ~ 13, 比較例 6 ~ 8)

重合用モノマー混合物の組成を下記の第 2 表のように変え、溶剤としてエタノールを使用し、還流温度の 78°C で反応させる以外は実施例 1 と同様にして、第 4 表に示す物性の表面サイズ剤組成物を得た。

第 4 表

	重合用モノマー混合物の組成 (部)				水溶性アクリル樹脂の物性			
	メタクリル酸 ブチル	メタクリル酸 メチル	メタクリル酸 エチル	メタクリル酸 ブチル	固形分濃度 (%)	粘度 (cps)	P H	
比較例 6	10	60	30		32.1	1600	9.0	
実施例 9	10	59.95	30	0.05	32.1	1300	9.0	
実施例 10	10	57	30	3	32.1	2800	9.1	
実施例 11	10	55	30	5	32.0	3700	9.0	
比較例 7	10	50	30	10	27.5	3000	9.0	
実施例 12	10	59.95	30	0.05	32.0	2400	9.0	
実施例 13	10	55	30	5	32.0	3550	9.0	
比較例 8	10	50	30	7	28.6	2600	9.1	

実施例 1 と同様にして、表面サイズ剤組成物の粘度と表面張力を測定し、浸透係数を算出した。更にサイプレス加工を行って剛性度及びサイズ度を測定した。これらの結果を第 5 表に示した。

以下余白

表 5

	速度 0.5 %			速度 1 %			速度 0.5 % 1/1000 紙			速度 0.5 % 1/1000 紙		
	表面 張力 (dyne/cm)	粘度 cps	浸透係数 η/η_0 cm ² - cps	表面 張力 (dyne/cm)	粘度 cps	浸透係数 η/η_0 cm ² - cps	剛性度 (g ² - cm)	万単位 粘度 (sec.)	小口 粘度 (sec.)	剛性度 (g ² - cm)	万単位 粘度 (sec.)	小口 粘度 (sec.)
比較例 6	33.6	8	2.05	33.6	12	1.67	14.6	40	19	23.0	230	17
実施例 9	33.6	10	1.83	33.6	14	1.55	17.3	650	0	27.4	870	0
実施例 10	33.6	11	1.74	33.6	15	1.50	19.6	730	0	28.7	880	0
実施例 11	33.6	12	1.67	33.6	16	1.45	19.1	750	0	29.5	920	0
比較例 7	33.8	15	1.50	33.8	18	1.37	13.5	20	6	21.0	105	14
実施例 12	33.6	10	1.83	33.6	15	1.50	17.9	700	0	28.0	905	0
実施例 13	33.6	12	1.67	33.6	16	1.45	20.2	790	0	29.9	950	0
比較例 8	33.8	18	1.37	33.8	20	1.30	14.9	45	17	23.7	125	16

第 5 表の結果から、架橋型モノマーの共重合により、紙の剛性度及びサイズ度が向上する。しかし、比較例 7 と比較例 8 のように共重合量が 5 重量 % 以上になると、モノマーの重合率が低下するため、紙の剛性度及びサイズ度が低下する。

特許出願人 カネボウ・エヌエスシー株式会社



THIS PAGE BLANK (USPTO)